

УДК 665.65

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СПЕКАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ В ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ И СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ПОЛЯХ

Ю.М. Анненков, А.С. Ивашутенко

Томский политехнический университет

E-mail: Annenkov_tpu@mail.ru

На основании термодиффузионного механизма радиационного спекания, предложенного одним из авторов, разработана физическая модель ВЧ и СВЧ-спекания и модифицирования керамики. Теоретически показано, что мощные электромагнитные поля являются эффективным средством активированного спекания керамики, обеспечивающим значительное снижение температуры спекания и улучшение свойств керамических структур.

Введение

Прежде всего, дадим определения основных понятий о структуре керамики, которыми авторы будут пользоваться в настоящей статье. Как известно, керамика состоит из трех фаз [1]: кристаллической, которую разные авторы называют кристаллитами или зернами [2]; аморфной, локализованной в пространстве между зернами (кристаллитами), называемой межзеренной областью (МЗО), и газовой, заполняющей поры различного размера. Под гомогенизацией структуры керамики понимается растворение аморфной и газовой фаз в кристаллической.

Разработка технологии наноматериалов и их исследование является актуальным научно-техническим направлением, поскольку позволяет получить материалы с уникальными свойствами.

Для создания керамики с нанокристаллическими зернами необходимо выполнить два основных условия:

- при компактировании изделий использовать нанопорошки,
- при спекании максимально снизить скорость рекристаллизационного процесса.

Для выполнения второго условия следует уменьшить температуру и время спекания. Наиболее просто это требование выполняется при спекании керамики в мощных высокочастотных (ВЧ) или сверхвысокочастотных (СВЧ) полях [3–6].

Так, например, ВЧ-спекание керамики проводилось с помощью ВЧ-генераторов мощностью 20...30 кВт на частоте 40,68 МГц [3, 4]. При спекании оксидной керамики в СВЧ-поле использовались магнетронные печи мощностью 5...10 кВт на частоте 2,45 ГГц, что позволяло вести технологический процесс при температурах до 1900 °С [5, 6]. Отметим, что ВЧ и СВЧ-спекание развивается по идентичным законам и приводит к близким результатам.

Выполненные различными авторами исследования свидетельствуют о преимуществах новых ВЧ, СВЧ-технологий спекания, что проявляется в снижении температуры спекания на 200...300 °С [5]; получении мелкокристаллической структуры при одновременном улучшении эксплуатационных свойств [6].

Представленные данные позволяют заключить, что спекание керамики в мощных ВЧ, СВЧ-полях является весьма технологичным и эффективным методом получения керамики с улучшенными свойствами. К сожалению, механизм этого явления до настоящего времени не разработан. На основании изложенного формулируется цель настоящей работы в следующем виде.

Используя поверхностно-рекомбинационный механизм радиационного стимулирования твердофазных реакций, предложенный одним из авторов статьи [7], показать перспективность термодиффузионной концепции в описании процессов ВЧ и СВЧ-спекания и модифицирования оксидной керамики.

Термодиффузионный механизм ускорения массопереноса в керамике и порошковых компактах при воздействии мощных ВЧ и СВЧ-полей

Модель ускоренного массопереноса в керамических структурах и порошковых компактах при воздействии на них электромагнитных полей заключается в следующем:

1. Нагрев диэлектрика, помещенного в переменное электрическое поле, характеризуется удельной мощностью диэлектрических потерь [8]:

$$W = E^2 \omega \varepsilon \varepsilon_0 \operatorname{tg} \delta. \quad (1)$$

Используя (1), получаем выражение для температуры диэлектрического нагрева материала в электромагнитном поле [9]:

$$T = \frac{\omega E^2 \varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{tg} \delta}{K_{\text{ТО}} S} \left(1 - e^{-\frac{K_{\text{ТО}} S t}{c_v}} \right), \quad (2)$$

где ω – круговая частота поля (рад/с), E – напряженность электрического поля (В/м), $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная, ε – относительная диэлектрическая проницаемость, $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, $K_{\text{ТО}}$ – коэффициент теплоотдачи образца (Вт/м²·К), S – поверхность образца (м²), c_v – теплоемкость образца (Дж/кг·К), t – время нагрева.

2. Области вещества, находящиеся вблизи внутренних поверхностей гетерогенных структур, обладающих повышенной дефектностью [10], имеют более

высокие диэлектрические потери ($\epsilon_m, \text{tg} \delta_m$), чем объем ($\epsilon_0, \text{tg} \delta_0$). По этой причине межфазные области перегреваются сильнее остального объема, что приводит к возникновению градиента температуры $\nabla T = T_m - T_3$, где T_m – температура межфазной (межзеренной) области, T_3 – температура кристаллического зерна. При определенных условиях температурные градиенты могут вызывать движение атомов в дополнении к концентрационной диффузии. Этот процесс носит название термодиффузии [11].

3. Выражение для потока мигрирующих частиц i -типа в твердом теле имеет вид [11]:

$$J_i = -D_i \left(\nabla n_i + \frac{n_i F}{kT} \right), \quad (3)$$

где D_i , n_i – парциальный коэффициент диффузии и концентрация диффундирующих частиц, F – движущая сила диффузии, определяемая действием механических, тепловых или электрических напряжений.

Первый член ур. (3) характеризует классическую диффузию, обусловленную градиентом концентрации атомов (∇n_i), второй – описывает диффузию, обусловленную физическими полями. Мы считаем, что максимальный вклад в высокотемпературный массоперенос вносят термические градиенты в локальных областях материала. Тогда из общей теории термодиффузии [11] следует выражение для термодиффузионной составляющей потока вещества:

$$J_T = -\frac{D_i n_i Q \nabla T}{kT^2}, \quad (4)$$

где $n_i Q/kT$ есть термодиффузионное соотношение, а Q – теплота переноса.

Таким образом, теоретическое обоснование термодиффузионного механизма приводит к выводу, что в гетерогенных структурах при импульсном ВЧ, СВЧ-облучении на границах раздела фаз возникают локальные градиенты температуры (∇T), которые обуславливают появление термодиффузионных потоков (J_T), способных значительно ускорить твердофазные реакции. В этом состоит сущность термодиффузионного механизма высокотемпературного активированного массопереноса под действием электромагнитных полей. Ниже будут представлены обоснования данного механизма и следствия, из него вытекающие.

Локальные температурные градиенты в керамике при воздействии ВЧ, СВЧ-полей

Как было показано в предыдущем разделе, в керамике и порошковых компактах энергия диэлектрических потерь преимущественно выделяется в области межзеренных и межфазных границ и вызывает их интенсивный разогрев. Проведем расчет тепловых градиентов в пограничных зонах, разделяющих кристаллические зерна (кристаллиты) и дефектные межзеренные области в керамических структурах.

Модель рассматриваемого процесса представляется в следующем виде.

1. Кристаллическое зерно моделируется шаром радиусом R_3 , окруженным межзеренным веществом толщиной δ .
2. Энергия диэлектрических потерь выделяется в шаровом теле радиусом $(R_3 + \delta)$, преимущественно в слое δ за счет высокой дефектности.

Данная модель лучше всего соответствует теплофизической задаче нагревания шара, когда температура его поверхности есть линейная функция времени $T_n(t) = T_0 + bt$, где b – скорость нагрева поверхности шара [12].

В этом случае дифференциальное уравнение теплопроводности имеет вид [12]:

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = a \left[\frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2 \partial T(r, t)}{r \partial r} \right], \quad (5)$$

где $T(r, t)$, r , t – текущие значения температуры, радиуса шара и времени, a – коэффициент температуропроводности. Краевые условия задачи формулируются следующим образом: $T(r, 0) = T_0 = \text{const}$; $\frac{\partial T(0, t)}{\partial r} = 0$; $T(0, t) \neq \infty$; $T_n(R, t) = T_0 + bt$.

На основании работы [12] получено решение ур. (5):

$$T = bt - \frac{bR_3^2}{6a \left(1 - \frac{r^2}{R_3^2} \right)}. \quad (6)$$

В соответствии с моделью, скорость нагревания поверхности шарового тела (b) равняется скорости нагревания межзеренной (МЗ) области и задается мощностью диэлектрических потерь ($W_{\text{МО}}$) в этой области:

$$b = \frac{2W_{\text{МО}} R_3 t}{3c_v \delta}, \quad (7)$$

где $c_v = 750$ Дж/кг·К – удельная теплоемкость корундовой керамики, член $2R_3/3\delta$ в (7) учитывает преимущественное выделение энергии диэлектрических потерь в МЗ-области; выражение для b получено из определения теплоемкости материала.

Дифференцированием выражения (6) по r получена аналитическая формула для определения температурных градиентов в модельном зерне при ВЧ и СВЧ-облучении:

$$\nabla T = \frac{2W_{\text{МО}} R_3 r}{9ac_v \delta}. \quad (8)$$

При изменении текущей сферической координаты r градиенты температуры в шаре увеличиваются от 0 до максимальных значений при $r = R_3$.

Из (8) получаем:

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{2W_{\text{МО}} R_3^2}{9ac_v \delta}, \quad (9)$$

где $W_{\text{МО}} = \frac{E^2 \varepsilon_{\text{МО}} \varepsilon_0 \operatorname{tg} \delta_{\text{МО}} \omega}{\rho}$ — удельная мощность диэлектрических потерь в МЗ-области на единицу массы модельного образца (Вт/кг),

ρ — плотность образца (кг/м³).

Нагрев неоднородного образца осуществляется за счет преимущественного нагревания межзеренных (приповерхностных) областей на границах фаз, в соответствии с ур. (9). Возникают температурные градиенты, достигающие значений $5 \dots 10 \cdot 10^6$ град/м, что получено при следующих параметрах ур. (9): $W_{\text{МО}} = 40$ кВт/кг, $R_3 = 20$ мкм, $c_p = 750$ Дж/кг·К, $a = 2 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $\delta = 0,5$ мкм.

Мы рассматриваем теплоперенос в микрообластях вблизи межзеренных границ. В этом случае вряд ли правомерно пользоваться значениями температуропроводности, полученными на макрообразцах. Это положение аргументируется чрезвычайно высокой дефектностью вещества, находящегося в межзеренной области. Так, для аморфных материалов теплопроводность на несколько порядков ниже, чем для кристаллов такого же состава [12]. На основании изложенного, при расчетах температурных градиентов вблизи межзеренных границ использовалось значение $a = 1 \dots 5 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

Отметим, что при импульсном ВЧ или СВЧ-облучении возникает ситуация, аналогичная действию поверхностно-рекомбинационного механизма ускорения массопереноса при электронном облучении керамики [7]. Разница заключается в причине возникновения градиентов температуры: при радиационном возбуждении это энергия, выделяемая при рекомбинации электронных возбуждений, а при ВЧ, СВЧ-воздействии — это энергия диэлектрических потерь.

Таким образом, при воздействии на керамические структуры ВЧ или СВЧ-полей, на границах раздела фаз с разным уровнем диэлектрических потерь возникают локальные градиенты температуры, которые обуславливают появление термодиффузионных потоков (J_T), стимулирующих твердофазные реакции. Для последующих выкладок воспользуемся результатами работы [13].

Гомогенизация керамических структур

Как было указано ранее, под гомогенизацией керамической структуры понимается процесс растворения примесных и поровых фаз под действием мощного радиационного воздействия, что делает структуру керамики более однородной [7]. Это явление было установлено методом рентгеноструктурного анализа в экспериментах по радиационному растворению примесных паразитных фаз в высокотемпературных сверхпроводниках типа 1-2-3 [14]. Данный эффект удовлетворительно описывается с позиций термодиффузионного механизма ускоренного массопереноса в керамике.

Межзеренные области (фазы) представляют собой наиболее дефектные части керамической струк-

туры, в большинстве случаев имеющие аморфное строение и содержащие различные примеси. Именно эти образования резко ухудшают свойства практически всех типов керамики [13] и требуют оптимизации своего строения при внешних воздействиях. По теоретическим представлениям оптимальные МЗО должны представлять собой тонкие прослойки с химическим составом, близким к составу кристаллического зерна [10]. Покажем возможность использования ВЧ, СВЧ-облучения керамики для оптимизации структуры межзеренных областей.

Модель процесса рассматривается в следующем виде.

1. Кристаллическое зерно представляется как многогранник, окруженный межзеренной областью толщиной δ . Эффективный размер зерна определяется радиусом шара (R_3), вписанного в многогранник. Сечение отдельного зерна, окруженного межзеренной областью, приведено на рис. 1. Это сечение рассматривается как равносторонний шестиугольник, поскольку такая фигура является равновесной для керамического зерна [10].
2. Энергия диэлектрических потерь выделяется в шаровом теле радиусом ($R_3 + \delta$), преимущественно в слое δ ввиду высоких значений $\operatorname{tg} \delta$.
3. Температурные градиенты между МЗ-областью и зерном стимулируют термодиффузионный поток атомов из более нагретой МЗ-области в зерно, как это показано на рис. 1.
4. Термодиффузионное растворение МЗ-области вызывает ее утончение, когда избыточные вакансии выносятся на внешнюю поверхность и стимулирует встречный поток атомов зерна, обеспечивая выравнивание химического состава керамики.

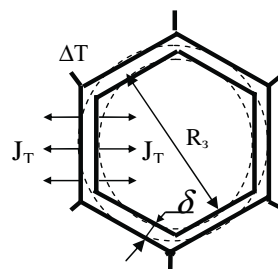


Рис. 1. Схема ВЧ, СВЧ-растворения межзеренных границ в керамических структурах по термодиффузионному механизму

Действительно, для рассматриваемого случая общее выражение диффузионного потока частиц складывается из концентрационного (J_n) и термического (J_T) компонентов:

$$J = J_n + J_T = -D_i \left(\nabla n_i + \frac{n_i Q \nabla T}{k T^2} \right), \quad (10)$$

где J_T вычисляется по формуле (4), а J_n есть поток частиц, определяемый градиентом концентрации частиц (∇n_i), который возникает за счет термодиффузии во время ВЧ, СВЧ-воздействия.

Из ур. (10) следует, что при малых временах облучения $\frac{J_T}{J_n} = 10^2 \dots 10^3$. Поэтому на начальных стадиях облучения встречные концентрационные потоки межзеренного вещества, ввиду своей малости, не могут исказить результаты термодиффузии, что приводит к уточнению МЗО, выводу избыточной вакансионной дефектности на поверхность образца и, как следствие — к уменьшению пористости керамики.

При больших временах электромагнитного воздействия на керамические образцы термодиффузионный и концентрационный потоки выравниваются, при этом концентрационный поток состоит, в основном, из атомов, формирующих зерно.

Следовательно, при ВЧ и СВЧ-воздействиях, наряду с уточнением межзеренной области, происходит гомогенизация структуры керамики — примесная фаза межзеренной области частично заменяется веществом кристаллического зерна.

Таким образом, важным результатом ВЧ, СВЧ-воздействия на керамические структуры является растворение МЗ-области и приближение ее химического состава к составу зерна. Другими словами, происходит гомогенизация структуры керамики.

Из формул (4) и (8) следует выражение для оценки скорости растворения межзеренных образований. Для этого необходимо поделить термодиффузионный поток через межзеренную границу на исходную концентрацию атомов N , заполняющих МЗ-область. При этом считаем, что $n_i \sim N/3$. В итоге получаем следующее выражение для скорости гомогенизации:

$$V_r = \frac{2D_i Q W_{MO} R_3^2 t}{9c_s a \delta k T^2}. \quad (11)$$

Из формулы (11) следует, что облучение керамики мощным электромагнитным излучением ($W_{MO} \sim 40$ кВт) при температуре 1000 К вызывает растворение межзеренных областей за десятки минут. Этот результат близок к экспериментальному времени радиационного растворения примесных фаз в высокотемпературных сверхпроводниках [12].

Спекание керамики в ВЧ, СВЧ-поле

Процесс спекания порошковых компактов состоит из двух стадий: образование керамического каркаса (припекание порошинок) и залечивание (растворение) пор. Рассмотрим каждую из этих стадий.

1. Припекание порошинок друг к другу.

Рассмотрим данный процесс в условиях, не усложненных облучением электромагнитным излучением. На рис. 2 приведена схема этого процесса. При высокой температуре под действием давления, обусловленного кривизной поверхности [10], в области контакта начинает образовываться перешеек, который со временем спекания вырастает до размеров, достаточных для слияния двух порошинок

в одну. Термодинамическая целесообразность переноса вещества в область контактного перешейка (в направлении стрелок на рисунке), обусловлена тем, что слияние двух частичек в одну сопровождается уменьшением общей поверхности системы и, следовательно, ее поверхностной энергии.

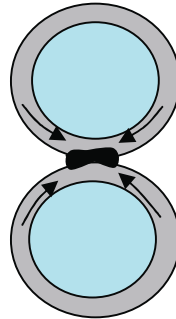


Рис. 2. Схема припекания частиц порошка друг к другу

Действительно, вблизи вогнутой поверхности концентрация вакансий ($\xi_{\text{вог}}$) больше, чем около выпуклой ($\xi_{\text{вып}}$) [10]. Это обуславливает градиент концентраций вакансий ($\nabla \xi = \frac{\xi_{\text{вог}} - \xi_{\text{вып}}}{R}$), под действием которого атомы вещества мигрируют в область перешейка. Здесь R — радиус порошинки.

Тогда, для потока атомов в область перешейка запишем:

$$J_1 = D_s \nabla \xi,$$

где $D_s = D_{s0} e^{\frac{U_0}{kT}}$ — коэффициент поверхностной диффузии атомов, а U_0 — энергия активации диффузии атомов.

При спекании порошка в условиях ВЧ, СВЧ-облучения, дополнительно к рассмотренным, идут следующие процессы. Область вблизи поверхности кристаллических порошинок обладает повышенным содержанием вакансий [10]. Это приводит к увеличенным значениям $\text{tg} \delta$, что вызывает дополнительный нагрев в электромагнитных полях. Таким образом, приповерхностные затемненные области порошинок (рис. 2) будут нагреваться, а, значит, и расширяться сильнее, чем остальная часть материала.

В результате возникают термоупругие напряжения, для компенсации которых вакансии мигрируют в холодную часть образца, что эквивалентно притоку диффундирующих атомов в реакционную зону спекания (показано стрелками на рис. 1). Таким образом, происходит термодиффузионное припекание порошинок друг к другу.

2. Активация растворения пор в керамической структуре по термодиффузионному механизму при ВЧ, СВЧ-воздействии.

На второй стадии термического спекания движущей силой является уменьшение поверхностной энергии образца за счет уменьшения внутренней поверхности системы при растворении пор. В дополнении к этому механизму при ВЧ, СВЧ-спека-

нии реализуется термодиффузионный механизм, суть которого заключается в следующем.

На рис. 3 представлена схема керамического зерна в виде сферы радиусом R_3 , в центре которой расположена сферическая пора с радиусом R_d . Как указывалось ранее, область зерна, окружающая пору (на рис. 3 затемнена), содержит более высокую концентрацию вакансий [10], что обеспечивает ее перегрев относительно объема зерна в электромагнитных полях и, как следствие, возникновение термодиффузионных потоков.

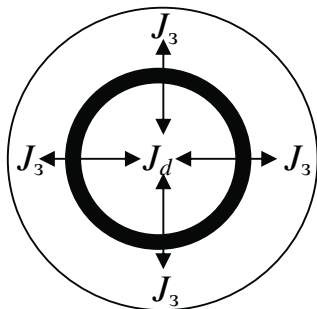


Рис. 3. Схема растворения поры в керамическом зерне по термодиффузионному механизму

В соответствии с термодиффузионным механизмом для плотности потоков термодиффузии в пору (J_d) и в объем зерна (J_3) имеем, см. формулы (4, 9):

$$J_d = \frac{2W_{\text{по}} R_3^2 D_i n_i Q}{9kT^2 c_v a_r \delta}, \quad (12)$$

$$J_3 = \frac{2W_{\text{по}} R_3^2 D_i n_i Q}{9kT^2 c_v a_3 \delta}, \quad (13)$$

где $W_{\text{по}}$ — мощность диэлектрических потерь в приповерхностной области вокруг поры (затемненная область на рис. 3), a_r и a_3 — соответственно коэффициенты температуропроводности газа в поре и керамического зерна.

Перенос тепла в газе во много раз хуже, чем в любом твердом теле. Поэтому применительно к рассматриваемой модели имеем $a_r \ll a_3$. Следовательно, из формул (12, 13) следует, что поток вещества в пору (J_d) намного превосходит встречный поток (J_3), что будет обеспечивать интенсивное зарастание поры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кингери У.Д. Введение в керамику / Пер. с англ. — М.: Иностранная литература, 1962. — 584 с.
2. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — № 5. — С. 431–448.
3. Бердов Г.И., Полев С.А., Шустов З.С. Интенсификация твердофазных реакций синтеза пьезокерамики действием электрического поля высокой частоты / В кн.: IV Всес. совещ. по химии твердого тела. Тезисы докл. — Ч. 2. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. — С. 45.
4. Рогов И.И., Плетнев П.М. Высокочастотное стимулирование термических реакций в керамических материалах // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды III Междунар. конф. — Томск, 2002. — С. 184–187.

Запишем условие залечивания поры в виде:

$$J_d S_d t_{\text{ВЧ, СВЧ}} = V_d N, \quad (14)$$

где S_d , V_d — площадь поверхности и объем поры, $t_{\text{ВЧ, СВЧ}}$ — время облучения.

Из соотношения (14), при условии $N \approx n_i$, следует:

$$t_{\text{ВЧ, СВЧ}} = \frac{6c_v a \delta R_d k T^2}{D_i W_{\text{по}} Q R_3^2 t_0}.$$

На основании теории Я.Е. Гегузина [10] время термического растворения поры определяется следующим образом:

$$t_T = \frac{R_d^3 k T}{6D_i \alpha \Omega},$$

где α — поверхностная энергия, Ω — объем атома.

Эффективность залечивания поры в ВЧ, СВЧ-поле находится из соотношения:

$$\frac{t_T}{t_{\text{ВЧ, СВЧ}}} = \frac{R_d^2 R_3^2 W_{\text{по}} Q}{36 \alpha \Omega c_v a \delta T}.$$

Оценки показывают, что для корундово-цирко-

ниевой керамики отношение $\frac{t_T}{t_{\text{ВЧ, СВЧ}}} \approx 100$, т.е. ВЧ,

СВЧ-растворение пор представляется эффективным технологическим приемом уменьшения пористости керамики, что благотворно сказывается на ее свойствах. Предложенные формулы качественно объясняют результаты по высокочастотному и микроволновому спеканию керамики [3–6].

Заключение

Предложена физическая модель процесса спекания и модифицирования керамики под действием мощных высокочастотных и сверхвысокочастотных полей. Основу модели составляет термодиффузионный механизм ускорения массопереноса в керамике и порошковых компактах при их облучении ВЧ или СВЧ-излучением. Теоретически показано, что мощные электромагнитные поля являются эффективным средством активированного спекания керамики, обеспечивающим значительное снижение температуры спекания и улучшение свойств керамических структур.

ционно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды III Междунар. конф. — Томск, 2002. — С. 184–187.

5. Суворов В.А., Туркин И.А., Дедовец М.А. Микроволновый синтез корундо-циркониевых материалов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 10. — С. 4–12.
6. Park S.S., Meek T.T. Characterization of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites sintered in a 2,45 GHz electromagnetic field // J. of Materials Science. — 1991. — V. 26. — P. 251–256.
7. Анненков Ю.М. Физические основы высокотемпературного электронно-лучевого модифицирования керамических диэлектриков // Известия вузов. Физика. — 1996. — № 11. — С. 176–192.

8. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. — М.: Энергоиздат, 1982. — 320 с.
9. Буль Б.К., Буткевич Г.В. и др. Основы теории электрических аппаратов. — М.: Высшая школа, 1970. — 378 с.
10. Гегузин Я.Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1967. — 360 с.
11. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. — М.: Химия, 1982. — 320 с.
12. Лыков А. В. Теория теплопроводности. — М.: Высшая школа, 1967. — 599 с.
13. Анненков Ю.М. Дефектообразование и массоперенос в ионных структурах при мощном ионизирующем облучении: Дис. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. — Томск, 2002. — 418 с.
14. Анненков Ю.М., Суржиков А.П., Притулов А.М. и др. Радиационная технология иттрий-бариевых купратов // Высокотемпературная сверхпроводимость. — Томск, 1990. — С. 73–85.

УДК 666.7:537

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРУНДО-ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Ю.М. Анненков, А.В. Кабышев, А.С. Ивашутенко, И.В. Власов

Томский политехнический университет

E-mail: Annenkov_tpu@mail.ru

Выполнен комплекс работ по изучению электрических свойств корундо-циркониевой керамики в широком интервале температур. Для данной керамики с преобладанием диоксида циркония обнаружен новый эффект, заключающийся в высокотемпературном максимуме диэлектрической проницаемости со значениями в несколько миллионов. Предложено вероятное объяснение этого эффекта.

Введение

Техника сегодняшнего дня требует создания нового поколения электроизоляционных материалов, работающих в экстремальных условиях. Наиболее перспективными в этом плане следует считать керамические материалы на основе стабилизированного диоксида циркония ($ZrO_2-Y_2O_3$) и оксида алюминия (Al_2O_3), структура и механические свойства которых изучены весьма подробно [1–3]. Однако, тройная система ($ZrO_2-Y_2O_3$)- Al_2O_3 , имеющая название корундо-циркониевая керамика (КЦК), практически не исследована.

Керамика из стабилизированного диоксида циркония, в силу уникального свойства сопротивляться распространению трещин за счет полиморфных превращений, относится к разряду инструментальных или конструкционных материалов, в которых функционально главными являются механические свойства [2].

Другой особенностью корундо-циркониевой керамики с преобладанием диоксида циркония является её высокая анионная проводимость при температурах выше 1000 К, что позволяет отнести этот вид материала к высокотемпературным суперионным проводникам, имеющим большое применение в энергетике. В частности, твердый раствор $ZrO_2-Y_2O_3$ уже давно используется в качестве электролита при создании топливных элементов [4]. Поэтому исследование диэлектрических характеристик КЦК представляет собой важную проблему, как в научном, так и в практическом плане.

В связи со сказанным, целью работы является изучение в широком температурном интервале электрических свойств керамики на основе тройных оксидных систем ($ZrO_2-Y_2O_3$)- Al_2O_3 .

Экспериментальные результаты

Нами выполнены исследования электропроводности (γ) и относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) на частотах 1 кГц и 1 МГц в интервале температур 300...1700 К для КЦК различного состава: 100 %¹ ($ZrO_2 - 3 \% Y_2O_3$); 80 % ($ZrO_2 - 3 \% Y_2O_3$) – 20 % Al_2O_3 ; 50 % ($ZrO_2 - 3 \% Y_2O_3$) – 50 % Al_2O_3 ; 20 % ($ZrO_2 - 3 \% Y_2O_3$) – 80 % Al_2O_3 ; 100 % Al_2O_3 . В данной статье представлены результаты измерений только для двух составов КЦК: 80 % ($ZrO_2 - 3 \% Y_2O_3$) – 20 % Al_2O_3 и 100 % Al_2O_3 . Результаты исследований остальных составов анализируются на качественном уровне.

Измерения указанных характеристик проводились при давлении ~100 Па на установке, описанной в [5]. Регистрация электрофизических параметров керамики осуществлялась мостами Е7-8 и Е7-12, прошедшими метрологическую аттестацию.

Кроме того, изучены вольтамперные характеристики (ВАХ) для корундо-циркониевой керамики состава 80 % ($ZrO_2 - 3 \% Y_2O_3$) – 20 % Al_2O_3 и для корунда.

На рис. 1 представлены результаты указанных измерений для КЦК состава 80 % ($ZrO_2 - 3 \% Y_2O_3$) – 20 % Al_2O_3 и для корундовой керамики.

Из рис. 1, а, следует, что в температурном ходе при частоте 1 кГц диэлектрическая проницаемость проходит через максимум в области 1250 К (кривая 1). При этом, $\epsilon_{\max} = 2,2 \cdot 10^6$. Этот результат и представляет научную новизну данной работы, поскольку столь высокие значения диэлектрической проницаемости даже для сегнетоэлектриков нам не известны. Увеличение частоты приводит к смещению максимума ϵ в область низких температур и

¹ Здесь и далее по тексту концентрация приведена в мас. %